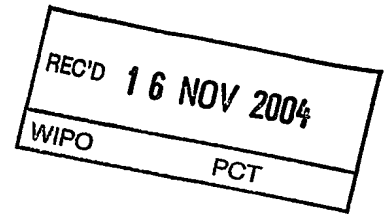


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/11255

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 61 152.5

Anmeldetag: 22. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Thermoplastische Formmassen

IPC: C 08 L, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

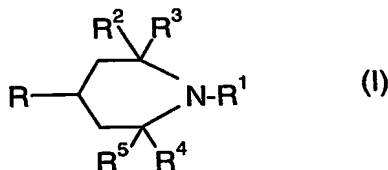
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Ebert

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend

- 5 A) ein Polyamid A1), enthaltend mindestens eine Endgruppe abgeleitet von einer Piperidinverbindung der allgemeinen Formel (I)



worin

10

R = eine amidbildende Gruppe R⁷ oder eine funktionelle Gruppe R⁸, die 1-4 gleiche oder unterschiedliche amidbildende Gruppen R⁷ trägt,

R¹ = H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, OR⁶ mit

R⁶ = H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl

R², R³, R⁴, R⁵ = unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl, wobei R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unterschiedlich oder gleich sein können

15

R⁷ = ausgewählt ist der Gruppe bestehend aus -(NHR⁹), wobei R⁹ H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkylengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen ist, Carboxyl und Carboxylsäurederivate und

20

- B) ein Copolymer, ausgewählt aus

B1) ein kautschukfreies statistisches Copolymer, enthaltend als monomere Bausteine

25

b11) ein Styrolmonomer,

b12) ein Monomer, das eine funktionelle Gruppe enthält, die mit den Endgruppen des in der Komponente A) enthaltenen Polyamides reagieren kann und

b13) ein Monomer, das keine funktionellen Gruppen enthält, die mit den Endgruppen des in der Komponente A) enthaltenen Polyamides reagieren,

30

B2) ein Blockcopolymer der Struktur Y-X, enthaltend

B21) 95 bis 99,5 Gew.-% Block Y, enthaltend als monomere Bausteine

35

b21) eine Mischung aus

b211) einem Styrolmonomeren und

b212) einem Comonomeren, wobei das Comonomere nicht Maleinsäureanhydrid ist oder

b22) einem ethylenisch ungesättigten Ester

und

- 5 B22) 0,5 bis 5 Gew.-% Block X, aus einem Styrolmonomeren und einem copolymerisierbaren Anhydrid oder einer copolymerisierbaren Säure oder einer Mischung davon als monomere Bausteine, wobei der Block X im Wesentlichen einen streng alternierenden Aufbau hat;

10 wobei sich die Summe der Komponenten B21) und B22) zu 100% addiert und

B3) ein kautschukfreies, statistisches Copolymer, enthaltend als monomere Bausteine

15 b31) Methylmethacrylat,

 b32) ein copolymerisierbare Anhydrid oder eine copolymerisierbare Säure oder einer Mischung davon und

 b33) darüber hinaus gewünschtenfalls Methacrylsäureester oder Acrylsäureester oder Mischungen davon.

20 2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, worin die Polyamide A) mindestens eine Endgruppe abgeleitet von einer Piperdinverbindung haben, worin R eine Gruppe der Formel - NH - R⁸ - NH - ist, worin R⁸ eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet.

25 3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 2, worin die Komponente A) eine Mischung ist aus dem Polyamid A1) und einem Polyamid A2), welches keine Endgruppen aufweist, die sich von einer Piperidinverbindung ableiten.

30 4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, worin als zusätzliche Komponente C) ein Ppropfcopolymer C1), enthaltend einen Kautschuk als Ppropfgrundlage c11) und eine Ppropfaufgabe c12) auf der Basis eines ungesättigten Monomeren, enthalten ist.

35 5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, worin als zusätzliche Komponente ein kautschukfreies Matrixpolymer C2) enthalten ist, das im wesentlichen als monomere Bausteine

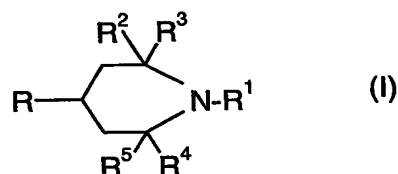
 c21) ein Styrolmonomer oder einen (Meth)acrylsäureester und gewünschtenfalls

40 c22) ein ungesättigtes Nitril, Maleinimid oder Maleinsäureanhydrid oder deren Mischungen enthält.

3

6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, worin die Komponente C) eine Mischung aus zwei Ppropfcopolymeren C1) ist, deren Kautschukanteil sich um mindestens 5 Gew.-% voneinander unterscheidet.
- 5 7. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend von 0,3 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, eines Stearates oder Silikonöls oder deren Mischungen.
- 10 8. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem ersten Schritt aus einer Teilmenge der Komponente A) und der Gesamtmenge der Komponente B) ein Ppropfcopolymer P) herstellt und in einem zweiten Schritt das Ppropfcopolymer P) mit den anderen Komponenten und der Restmenge der Komponente A) mischt.

- 15 9. Verwendung von Polyamid A1), enthaltend mindestens eine Endgruppe abgeleitet von einer Piperidinverbindung der allgemeinen Formel (I)



worin

20

R = eine amidbildende Gruppe R⁷ oder eine funktionelle Gruppe R⁸, die 1-4 gleiche oder unterschiedliche amidbildende Gruppen R⁷ trägt,

R¹ = H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, OR⁶ mit

R⁶ = H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl

R², R³, R⁴, R⁵ = unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl, wobei R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unterschiedlich oder gleich sein können

R⁷ = ausgewählt ist der Gruppe bestehend aus -(NHR⁹), wobei R⁹ H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkylengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen ist, Carboxyl und Carboxylsäurederivate

30

als Farbstabilisator für kautschuk-modifizierte thermoplastische Formmassen.

35

10. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 oder hergestellt gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Formteilen, Folien, Fasern oder Schäumen.

4

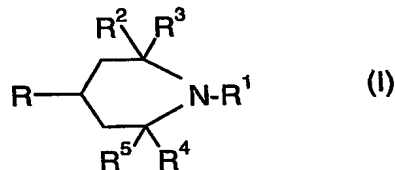
11. Formteile, Folien, Fasern oder Schäume, erhältlich unter Verwendung von thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 oder hergestellt gemäß Anspruch 8.
- 5 12. Fahrzeuginnenteile, erhältlich unter Verwendung von Formteilen, Folien, Fasern oder Schäumen nach Anspruch 11.

Thermoplastische Formmassen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, die

A) ein Polyamid A1), enthaltend mindestens eine Endgruppe abgeleitet von einer Piperidinverbindung der allgemeinen Formel (I)



10 worin

R = eine amidbildende Gruppe R⁷ oder eine funktionelle Gruppe R⁸, die 1-4 gleiche oder unterschiedliche amidbildende Gruppen R⁷ trägt,

R¹ = H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, OR⁶ mit

15 R⁶ = H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl

R², R³, R⁴, R⁵ = unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl, wobei R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unterschiedlich oder gleich sein können

20 R⁷ = ausgewählt ist der Gruppe bestehend aus -(NHR⁹), wobei R⁹ H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkylengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen ist, Carboxyl und Carboxylsäurederivate und

B) ein Copolymer, ausgewählt aus

25

B1) ein kautschukfreies statistisches Copolymer enthaltend als monomere Bausteine

b11) ein Styrolmonomer,

b12) ein Monomer, das eine funktionelle Gruppe enthält, die mit den Endgruppen des in der Komponente A) enthaltenen Polyamides reagieren kann und

30

b13) Einheiten, die sich von einem Monomeren ableiten, das keine funktionellen Gruppen enthält, die mit den Endgruppen des in der Komponente A) enthaltenen Polyamides reagieren,

35

B2) ein Blockcopolymer der Struktur Y-X, enthaltend

B21) 95 bis 99,5 Gew.-% Block Y, enthaltend als monomere Bausteine

b21) eine Mischung aus

b211) einem Styrolmonomeren und

b212) einem Comonomeren, wobei das Comonomere nicht Maleinsäureanhydrid ist oder

40

2

b22) einem ethylenisch ungesättigten Ester

und

5

B22) 0,5 bis 5 Gew.-% Block X, aus einem Styrolmonomeren und einem copolymerisierbaren Anhydrid oder einer copolymerisierbaren Säure oder einer Mischung davon als monomere Bausteine, wobei der Block X im Wesentlichen einen streng alternierenden Aufbau hat;

10

wobei sich die Summe der Komponenten B21) und B22) zu 100% addiert und

B3) ein kautschukfreies statistisches Copolymer, enthaltend als monomere Bausteine

15

b31) Methylmethacrylat

b32) ein copolymerisierbares Anhydrid oder eine copolymerisierbare Säure oder eine Mischung davon
und

20

b33) darüber hinaus Methacrylsäureester oder Acrylsäureester oder Mischungen davon,

enthalten.

25

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Formmassen. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Polyamiden, die Endgruppen aufweisen, die sich von Piperidinverbindungen ableiten, als Farbstabilisator für kautschukmodifizierte Formmassen. Formteile, Folien Fasern oder Schäume, die aus diesen Formmassen erhältlich sind, sind ebenfalls von dieser Erfindung umfasst. Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind den Ansprüchen, der Beschreibung und den Beispielen zu entnehmen.

30

35

40

Mischungen auf der Basis von Polyarylenethern und Polyamiden, die Endgruppen haben, die sich von Piperidinverbindungen ableiten waren aus DE-A 100 096 47 bekannt. Diese Mischungen können Kautschuke enthalten, darunter funktionalisierte Kautschuke, Kern-Schale Pfropfkautschuke sowie thermoplastische Polyester-Elastomere. Die aus den Mischungen hergestellten Formkörper sind reißfest, bei hohen Temperaturen über eine lange Zeitspanne belastbar und in der Wärme formstabil. Obgleich die in der DE-A 100 096 47 offenbarten Blends eine gute Fließfähigkeit aufweisen, ist ihr Fließfähigkeitsniveau, das bei 300 °C und einer Belastung von 10 kg im Bereich von etwa 14 bis 42 [ml/10 min] liegt für viele Anwendungen, insbesondere im Spritzgusssektor, bei denen kurze Taktzeiten gefordert werden, nicht hoch genug.

Mischungen, die Kautschuke und Polyamide sowie eine Komponente enthalten, die die Verträglichkeit dieser beiden Phasen verbessert, sind dem Fachmann bekannt. So sind z.B. der EP-A 202 214, der EP-A 784 080 und der Patentschrift EP-B1 946 644 schlagzähe Blends zu entnehmen, die Kautschuke vom ABS-Typ enthalten. Die DE-A 100 24 935 offenbart witterungsstabile Mischungen, die Pfropfkautschuke enthalten, deren Pfropfgrundlage ein Silikon-, EP(D)M- oder Acrylatkautschuk sein kann. Die bekannten Zusammensetzungen sind hinsichtlich ihrer Eigenfarbe verbesserungswürdig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, thermoplastische Formmassen auf dem Gebiet der Polyamidblends zur Verfügung zu stellen, die gute technische Eigenschaften wie Wärmeformbeständigkeit, Fließfähigkeit und Schlagzähigkeit auch bei tiefen Temperaturen in sich vereinigen und die darüber hinaus eine verbesserte Farbstabilität zeigen. Ferner galt es, Formmassen zu entwickeln, denen möglichst wenig UV-Stabilisatoren als Additiv zugesetzt werden müssen, um die Herstellung der Formmassen zum einen wirtschaftlicher zu gestalten und zum anderen Probleme zu vermeiden, die sich z.B. dadurch ergeben können, dass diese Additive entweichen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Formmassen der genannten Art zu finden, die sich zu Formteilen verarbeiten lassen, die im wesentlichen keine Fließlinien aufweisen oder zumindest nur stark reduzierte Fließlinien (auch als „tigerlines“ oder Schubmarkierung bezeichnet) zeigen. Gleichzeitig sollten die Formmassen sich zu Formteilen verarbeiten lassen, deren Oberflächen kratzfest sind. Demgemäß wurden die eingangs genannten thermoplastischen Formmassen gefunden.

Komponente A

25

Erfindungsgemäß enthalten die thermoplastischen Formmassen ein Polyamid A1). Hierunter soll aber auch verstanden werden, dass auch eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen Polyamiden A1) eingesetzt werden kann. Beispielsweise können Polyamide A1) unterschiedlicher Grundstruktur aber gleicher Endgruppe verwendet werden. Es ist aber auch möglich Polyamide A1) mit gleichem Grundgerüst und Endgruppen einzusetzen, die sich von unterschiedlichen Piperidinverbindungen ableiten. Des weiteren ist es möglich, Mischungen aus Polyamiden A1) zu verwenden, die unterschiedliche Gehalte an Endgruppen aufweisen, die sich von den Piperidinverbindungen ableiten.

35

Erfindungsgemäß wird ein Polyamid A1) eingesetzt, von dessen Endgruppen mindestens eine sich von einer Piperidinverbindung der Formel (I) ableitet.

40

Unter Polyamiden werden Homopolymere oder Copolymere von synthetischen langketigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Amid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetra-

methylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylensebacamid), Nylon 7 (Polyanthrolactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon.

- 5 Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen.

Bei der Polymerisation aus Dicarbonsäuren und Diaminen, wie auch bei der Polymerisation aus Aminosäuren reagieren die Amino- und Carboxyl-Endgruppen der Ausgangsmomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Wasser. Das Wasser kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation aus Carbonsäureamiden reagieren die Amino- und Amid-Endgruppen der Ausgangsmomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Ammoniak. Der Ammoniak kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden.

15 Als Ausgangsmomere oder Ausgangsoligomere zur Herstellung von Polyamiden eignen sich beispielsweise

- 20 (1) C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminosäuren, wie 6-Aminocaprinsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 25 (2) C_2 - bis C_{20} - Aminosäureamiden, wie 6-Aminocaprinsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 30 (3) Umsetzungsprodukte von
(3a) C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiaminen, wie Tetramethylen-diamin oder vorzugsweise Hexamethylen-diamin, mit
(3b) einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} -aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipinsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 35 (4) Umsetzungsprodukte von (3a),
mit
(4b) einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} -aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,
40 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

- (5) Umsetzungsprodukte von (3a)
mit
(5b) einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ -arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- (6) Umsetzungsprodukte von
(6a) C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamin, wie m- oder p-Phenylendiamin, mit (3b),
sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- (7) Umsetzungsprodukte von
(7a) C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ -arylaliphatischen Diaminen, wie m- oder p-Xylylendiamin, mit (3b),
sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- (8) Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₂ - bis C₁₈ -arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams, wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam,
- sowie Homopolymere, Copolymere oder Mischungen solcher Ausgangsmomere oder Ausgangsoligomere.
- Bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmomere oder Ausgangsoligomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12, insbesondere zu Nylon 6 und Nylon 66, führen.
- In der Verbindung der Formel (I) stellt R eine amidbildende Gruppe R⁷ oder eine funktionelle Gruppe dar, die 1-4 gleiche oder unterschiedliche amidbildende Gruppen R⁷ trägt.
- Als amidbildende Gruppe R⁷ kommen -(NHR⁹), wobei R⁹ H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkylengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen darstellt, oder vorzugsweise -(NH)- in Betracht. Insbesondere ist R⁷ -NH₂.
- R⁷ kann auch eine Carboxylgruppe oder eine Carboxyl-Derivat-Gruppe sein. So kann R⁷ -C(O)-X bedeuten, wobei X ausgewählt ist aus der Gruppe -OH, C₁-C₃₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryloxy, -NHR¹², wobei R¹², H, C₁-C₃₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl sein kann, -NR¹³R¹⁴, wobei R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden voneinander sein können und C₁-C₃₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl sein können und -OCOR¹⁵, wobei R¹⁵ C₁-C₃₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl

6

sein kann. Besonders bevorzugt ist X -OH. Sofern X ein Anhydrid -OC(O)R¹⁵ ist, kann R¹⁵ auch ein Piperidinrest sein, so dass ein symmetrisches Anhydrid entsteht.

5 Als R kommen C₁ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₈ - aromatische, vorzugsweise aliphatische ungesättigte, vorzugsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe R⁸ in Betracht, die 1-4 amidbildenden Gruppen R⁷ tragen. Trägt R⁸ mehrere Gruppen R⁷, so können diese Gruppen unterschiedlich oder vorzugsweise gleich sein.

10 Die Kohlenwasserstoffe R⁸ können funktionelle Gruppen, wie Ethergruppen, nicht-amidbildende Amingruppen oder Säuregruppen, wie Phosphonsäure-, Phosphorsäure-, vorzugsweise Sulfonsäure-Gruppen oder deren Derivate, vorzugsweise Salze, insbesondere Alkalisalze, wie Lithium-, Natrium- oder Kalium-Salze, tragen.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform stellt R⁸ eine C₁ - bis C₂₀ - Alkylengruppe, insbesondere eine Hexamethylengruppe, dar, die außer R⁷ keine weiteren funktionellen Gruppen aufweist.

20 Als R¹ kommen Alkylgruppen mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen, eine substituierte oder vorzugsweise unsubstituierte Benzylgruppe oder eine Gruppe OR⁶, wobei R⁶ eine Alkylgruppe mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen, eine substituierte oder vorzugsweise unsubstituierte Benzylgruppe oder vorzugsweise Wasserstoff darstellt, in Betracht. Ein besonders bevorzugter Rest R¹ ist H.

25 Geeignete Reste R², R³, R⁴ und R⁵ sind unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Ethyl-Gruppen, insbesondere Methylgruppen. Die Reste R², R³, R⁴ und R⁵ können unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein.

30 Die mit R verknüpften Piperidin-Derivate können gleich oder unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein.

Als Verbindung (I) kann eine chemische Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen eingesetzt werden.

35 Als besonders bevorzugte Verbindung der Formel (I) kommt 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-hexan in Betracht. Diese Verbindung sowie deren Herstellung ist allgemein bekannt und beispielsweise über Aldrich Chemical Company, Inc. kommerziell erhältlich. Eine weitere besonders bevorzugte Verbindung der Formel I ist 4-Carboxy-2,2,6,6-teramethylpiperidin.

40 Die zu verwendende Menge an Piperidinverbindung hängt von deren Struktur und Reaktivität ab sowie dem angestrebten Endgruppengehalt, die sich von den Piperidinver-

bindungen ableiten. Im allgemeinen werden Mengen im Bereich von 0,01 bis 2, bevorzugt 0,08 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an polyamidbildenden Monomeren verwendet.

- 5 Die Herstellung der Polyamide A1) ist an sich bekannt oder kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen. So kann die Polymerisation bzw. Polykondensation der Ausgangsmonomere in Gegenwart der Piperdinverbindungen (I) unter üblichen Verfahrensbedingungen vorgenommen werden, wobei die Umsetzung kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen kann. Die Piperidinverbindungen (I) können aber auch mit
10 einem Kettenregler, wie er üblicherweise für die Herstellung von Polyamiden eingesetzt wird, kombiniert werden. Angaben zu geeigneten Verfahren finden sich z.B. in WO 95/28443, WO 99/41297 oder DE-A 198 12 135. Die Verbindung der Formel (I) wird durch Reaktion mindestens einer der amidbildenden Gruppen R⁷ an das Polyamid gebunden. Die sekundären Aminogruppen der Piperidin-Ringsysteme reagieren dabei
15 wegen sterischer Hinderung nicht.

- Die erfindungsgemäßen Formmassen können als Komponente A) auch eine Mischung aus einem oder mehreren unterschiedlichen Polyamiden A1) mit einem oder mehreren unterschiedlichen Polyamiden A2) enthalten. Die Polyamide A2) weisen erfindungsge-
20 mäß keine Endgruppen auf, die sich von einer Piperidinverbindung ableiten. Für das Grundgerüst und die Herstellung der Polyamide A2) gilt das oben zu den Polyamiden A1) Gesagte. Besonders bevorzugt werden als Polyamide A2) die folgenden Polyamide eingesetzt:

- 25 Polyamid 6, Polyamid 6,6, Polyamid 4,6, Polyamid 4,10, Nylon 6, Nylon 7, Nylon 11 oder Nylon 12 oder Mischungen aus zwei oder mehr dieser Polyamide.

Ganz besonders bevorzugt wird als Polyamid A2) wird Nylon 6 eingesetzt.

- 30 Die Endgruppen des Polyamides A2) sind bevorzugt Amino- oder Carboxylendgruppen oder eine Mischung davon. Dabei ist es möglich, dass als Polyamide A2) solche verwendet werden, die einen Überschuss an Aminoendgruppen aufweisen oder auch solche, die einen Überschuss an Carboxylendgruppen aufweisen. Bevorzugt werden als Polyamide A2) solche, die einen Überschuss an Carboxylendgruppen haben.

- 35 Je nach Einsatzgebiet können die Anteile der Polyamide A1) und A2) in weiten Bereichen variieren. Zu den bevorzugten Mischungen zählen Mischungen, die von 5 bis 100 Gew.-% Polyamide A1) und von 0 bis 95 Gew.-% Polyamide A2), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A), enthalten. Insbesondere bevorzugt werden Mi-
40 schungen, die von 50 bis 100 Gew.-% Polyamide A1) und von 0 bis 50 Gew.-% Polyamide A2), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A), enthalten. Sofern Polyamide A2) enthalten sind, beträgt ihr Anteil an der Mischung aus A1) und A2)

meist von 5 bis 45 Gew.-%, wobei sich die Mischung aus A1) und A2) zu 100 Gew.-% addiert.

5 Der Anteil der Komponente A) an den erfindungsgemäßen Formmassen kann in weiten Bereichen variieren. Bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten die Komponente A) in Mengen von 5 bis 95, insbesondere von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse. Besonders bevorzugte Formmassen enthalten von 12 bis 88 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse an Komponente A).

10

Komponente B)

15 Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten ein ausgewähltes Copolymer, das mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die mit den Endgruppen der in der Komponente A) enthaltenen Polyamide reagieren können. Die Komponente B kann selbstverständlich auch eine Mischung mehrerer unterschiedlicher Polymerer sein. Die Copolymeren B) sind ausgewählt aus den Copolymeren B1) bis B3). Hierunter ist auch zu verstehen, dass auch eine Mischung aus zwei oder allen Copolymeren B1) bis B3) als Komponente B) in Betracht kommt.

20

Die Komponente B) kann ein kautschukfreies Copolymer B1) sein. Hierunter ist auch zu verstehen, dass die Komponente B1) eine Mischung aus zwei oder mehr dieser Copolymere umfassen kann. Die Copolymeren B1) enthalten die Einheiten b11) bis b13) erfindungsgemäß in einer statistischen Verteilung.

25

Der strukturelle Aufbau des Copolymeren B1) ist in weiten Grenzen variierbar und richtet sich vor allem danach, dass die Art und Menge der funktionellen Gruppen so beschaffen sein soll, dass eine Reaktion mit den Endgruppen der in der Komponente A) Polyamide stattfinden kann. Auch soll das Copolymere B1) bevorzugt zumindest teilweise, insbesondere überwiegend mit der optional in den erfindungsgemäßen Formmassen enthaltenen Komponente C) mischbar sein. Strukturell ist das Copolymere B1) bevorzugt aus mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Einheiten, die B1) enthält, aus Einheiten (b11) aufgebaut, die sich von Styrolmonomeren ableiten.

35

Nach einer der bevorzugten Ausführungsformen basieren die Copolymeren B1) auf einem Styrolmonomeren b11) und enthalten als monomere Bausteine (b12) Dicarbonsäureanhydride (b121) oder Dicarbonsäureimide (b122) oder Mischungen aus b121) und b122) und Einheiten (b13), die sich von weiteren Monomeren ableiten, die keine Gruppen enthalten, die mit den Endgruppen der in der Komponente A) enthaltenen Polyamide reagieren, worunter auch solche zu verstehen sind, die nur um ein Vielfaches langsamer reagieren.

40

Gemäß dieser Ausführungsform beträgt der Anteil der monomere Bausteine b11) bevorzugt von 50 bis 85, insbesondere von 60 bis 80 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt enthalten die Copolymeren B1) von 65 bis 78 Gew.-% als monomere Bausteine Styrolmonomere. Die Gew.-% Angaben sind jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von b11) bis b13).

5

Der Anteil der Einheiten b121), die sich von α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden ableiten, beträgt bevorzugt von 0,3 bis 25 Gew.-%. Copolymere B1) mit wesentlich weniger als 0,3 Gew.-%, beispielsweise solche mit weniger als 0,1 Gew.-% der monomeren Bausteine b121) sind im Allgemeinen nicht hinreichend reaktionsfähig. Solche mit wesentlich mehr als 25 Gew.-% lassen sich meist nicht mehr gut verarbeiten, da sie zu stark vernetzend wirken. Bevorzugt enthalten die Copolymeren B1) von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 0,7 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,8 bis 5 Gew.-% b121), beispielsweise von 1 bis 3 Gew.-% b121). Die Gew.-% Angaben beziehen sich dabei jeweils auf das Gesamtgewicht der Einheiten b11) bis b13).

10

15

Zusätzlich zu den monomeren Bausteinen b121) können die Copolymeren B1) Einheiten b122) enthalten, die sich von α,β -ungesättigten, insbesondere cyclischen Dicarbonsäureimiden ableiten. Diese sind im Allgemeinen von 0 bis 40 Gew.-% in den Copolymeren B1) enthalten. Bevorzugte Copolymere B1) enthalten von 0 bis 30 Gew.-% b122), insbesondere von 0 bis 25 Gew.-%, wobei sich die Gew.-% Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Einheiten b11 bis b13) bezieht.

20

Ferner können die Copolymere B1) noch 14,7 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 19,5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 21,3 bis 33 Gew.-% Einheiten b13), bezogen auf das Gesamtgewicht der Einheiten b11) bis b13), enthalten, die sich von weiteren radikalisch polymerisierbaren Verbindungen ableiten.

25

Als Styrolmonomeren b11) kommen Styrol und Styrolderivate in Betracht. Zu den geeigneten Styrolderivaten zählen α -Methylstyrol oder am aromatischen Kern substituierte Styrolderivate wie C₁- bis C₈-alkylsubstituierte Styrole, wie m-Methylstyrol, p-Methylstyrol, t-Butylstyrol, oder Chlorstyrol. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher Styrolmonomere eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt wird Styrol alleine verwendet.

30

Zu den bevorzugten α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden b121) zählen cyclische und zwar solche mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen. Die Doppelbindung kann sowohl exocyclisch als auch endocyclisch sein. Darunter sind Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid besonders bevorzugt. Mischungen unterschiedlicher Dicarbonsäureanhydride können ebenfalls verwendet werden. Ganz besonders bevorzugt wird Maleinsäureanhydrid alleine eingesetzt.

35

40

10

Im allgemeinen entsprechen die α,β -ungesättigten Dicarbonsäureimide b122) den obengenannten Dicarbonsäureanhydriden. Der Substituent am Stickstoff ist in der Regel ein C_1 -bis C_{20} -Alkyl, C_4 -bis C_{20} -Cycloalkyl, C_1 -bis C_{10} -Alkyl- C_6 -bis C_{18} -Aryl oder ein C_6 -bis C_{18} -Arylrest.

5

Die Alkylreste können sowohl linear als auch verzweigt sein und mit einem oder mehreren Sauerstoffatomen unterbrochen sein, wobei die Sauerstoffatome nicht direkt mit den Stickstoffatomen und nicht direkt mit einem anderen Sauerstoffatom verknüpft sind. Zu diesen Alkylresten zählen Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Hexyl, n-Decyl und n-Dodecyl. Die Cycloalkylreste können sowohl unsubstituiert als auch substituiert sein. Geeignete Substituenten sind z.B. Alkylgruppen wie Methyl oder Ethyl. Als Beispiele für Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und p-Methylcyclohexyl zu nennen. Die Alkylgruppe der Alkylarylreste kann sowohl linear als auch verzweigt sein und die Alkylarylreste können auch Substituenten haben. Beispiele derartiger Substituenten sind Alkylgruppen wie Methyl oder Ethyl aber auch Halogenatome wie Chlor oder Brom. Als Alkylarylreste können beispielsweise Benzyl, Ethylphenyl oder p-Chlorbenzyl verwendet werden. Ebenso können die Arylreste substituiert oder unsubstituiert sein, wobei z.B. Alkylgruppen wie Methyl oder Ethyl oder Halogenatome wie Chlor oder Brom geeignete Substituenten sind. Zu den bevorzugten Arylresten zählen Phenyl und Naphthyl. Ganz besonders bevorzugte Reste sind Cyclohexyl oder Phenyl.

10

15

20

25

Beispielhaft für Einheiten b13) seien hier Acrylsäure und Acrylsäurederivate wie Methacrylsäure, Acrylsäurealkylester wie Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester oder Methacrylsäurecyclohexylester oder ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril, Methacrylnitril genannt. Mischungen dieser Monomeren kommen ebenfalls in Betracht. Ganz besonders bevorzugt wird Acrylnitril alleine verwendet.

30

Als bevorzugte Copolymeren B1) dieser Ausführungsform sind beispielhaft die mit der folgenden Zusammensetzung genannt:

Copolymeren, die

- b11) von 50 bis 85 bevorzugt von 60 bis 81 Gew.-% Styrol,
- b12) von 0,5 bis 10 bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und
- b13) von 14,5 bis 40 , bevorzugt von 18 bis 35 Gew.-% Acrylnitril

35

enthalten, wobei sich die Anteile von b11) bis b13) zu 100 Gew.-% addieren.

40

In der Regel weisen die Copolymeren B1) Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittelwert) von 30 000 bis 500 000, bevorzugt 50 000 bis 250 000, insbesondere 70 000 bis

11

200 000 g/mol auf, bestimmt mittels GPC mit Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel und Polystyrol-Eichung.

Die Copolymeren B1) dieser Ausführungsform lassen sich z.B. dadurch herstellen, dass man die entsprechenden Monomeren radikalisch polymerisiert. Dabei kann die Umsetzung sowohl in Suspension oder Emulsion als auch in Lösung oder Substanz durchgeführt werden, wobei letzteres bevorzugt wird. Die radikalische Reaktion lässt sich im allgemeinen mit den üblichen Methoden initiieren wie Licht oder bevorzugt mit Radikalstartern wie Peroxiden z.B. Benzoylperoxid. Auch die thermisch initiierte Polymerisation ist möglich.

Daneben können die Copolymeren B1) dieser Ausführungsform auch dadurch hergestellt werden, dass zunächst die monomeren Bausteine b11), b121) und gegebenenfalls b13) miteinander in einer radikalischen Reaktion umgesetzt werden und anschließend die in dem Reaktionsprodukt enthaltenen Anhydridgruppen teilweise mit entsprechenden primären Aminen oder Ammoniak in Imidgruppen überführt werden, so dass die Einheiten b122) entstehen. Diese Reaktion wird in der Regel in Gegenwart eines tertiären Amins als Katalysator bei Temperaturen von 80 bis 350°C ausgeführt.

Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform enthalten die Copolymere B1) anstelle der Einheiten b121) oder b122) oder deren Mischungen Einheiten b123), die sich von einem ungesättigten Monomeren ableiten, das eine Epoxygruppe enthält. Die Einheiten b123) können auch auf einer Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen Monomeren dieser Art basieren. Die Monomeren können eine oder auch zwei oder mehr Epoxygruppen aufweisen. Besonders bevorzugt wird Glycidylmethacrylat alleine verwendet.

Zu den bevorzugten Copolymeren B1) dieser Ausführungsform zählen:

Copolymere, enthaltend

b11) von 65 bis 85, bevorzugt von 70 bis 80 Gew.-% Styrol,
b123) von 0,5 bis 10, bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-% Glycidylmethacrylat und
b13) von 14,5 bis 34,5 Gew.-%, bevorzugt von 19 bis 29 Gew.-% Acrylnitril,

wobei sich die Anteile von b11) bis b13) zu 100 Gew.-% addieren.

Die Copolymeren B1) dieser Ausführungsform können z.B. durch Suspensionspolymerisation mit z.B. Polyvinylalkohol als Schutzkolloid in Gegenwart eines peroxidischen Initiators hergestellt werden.

12

Die Copolymeren B1) dieser Ausführungsform weisen in Regel Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert M_w), im Bereich von 50 000 bis 1 000 000, bevorzugt von 70 000 bis 500 000 g/mol, bestimmt gemäß GPC mit THF als Elutionsmittel gegen Polystyrolstandard, auf.

5

Die Komponente B) kann auch aus einem oder mehreren unterschiedlichen Blockcopolymeren B2) bestehen. Die Blockcopolymeren B2) weisen erfindungsgemäß einen Zweiblockaufbau (Struktur Y-X) auf. Hierunter sollen auch solche Blockcopolymere verstanden werden, mit einem Block Y, dessen freie Endgruppen mit Monomeren, die den Block X aufbauen, verkappt sein können. Dies bedeutet, dass sie mit einem Styrolmonomeren und/oder einem Anhydrid bzw. einer Säure verkappt sein können. Eine Drei- oder Mehrblockstruktur soll jedoch unter den Blockcopolymeren B2) nicht verstanden werden. Besonders bevorzugt sind die Blockcopolymere B2) linear.

10

15

Die Blockcopolymeren B2) können eine breite oder eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Ein Maß für die Breite der Molekulargewichtsverteilung ist der Polydispersitätsindex. Dieser ist definiert als

$$PDI = \text{gewichtsmittleres Molekulargewicht } M_w / \text{zahlenmittleres Molekulargewicht } M_n$$

20

(wobei M_w und M_n selbstverständlich mit der gleichen Bestimmungsmethode gemessen worden sein müssen, die Art der Bestimmungsmethode jedoch beliebig ist). Zu den gemäß dieser Erfindung bevorzugten Blockcopolymeren B2) zählen Blockcopolymere mit einem Polydispersitätsindex im Bereich von 1,1 bis 5, insbesondere von 1,2 bis 4. Bevorzugt werden Blockcopolymere B2), deren Molgewicht (M_w) im Bereich von 15 000 bis 500 000 g/mol, insbesondere im Bereich von 20 000 bis 300 000 g/mol liegen. Die Bestimmung des Molgewichts erfolgt dabei mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) anhand eines Polystyrolstandards mit Tetrahydrofuran als Elutionsmittel.

25

30

Bevorzugt beträgt der Anteil des Blocks Y an den Blockcopolymeren von 95 bis 99,5, bevorzugt von 96 bis 99 Gew.-% und der des Blocks X von 0,5 bis 5, bevorzugt von 1 bis 4 Gew.-%.

35

Der Block Y enthält erfindungsgemäß als monomere Bausteine eine Mischung b21). Die Mischung b21) besteht aus mindestens einem Styrolmonomeren b211) und mindestens einem Comonomeren b212), wobei letzteres nicht Maleinsäureanhydrid ist. Bevorzugt sind Mischungen b21), aus von 60 bis 90, besonders bevorzugt von 65 bis 85, insbesondere von 70 bis 82 Gew.-% der Einheit b211) und von 10 bis 40 besonders bevorzugt von 15 bis 35, insbesondere von 18 bis 30 Gew.-% der Einheit b212) sind, wobei sich die Summe der Einheiten b211) und b212) zu 100% addiert.

40

13

Als Styrolmonomere b211) kommen solche in Betracht wie sie unter b11) genannt sind. Besonders bevorzugt wird Styrol alleine eingesetzt.

5 Die Einheit b212) kann sich von einem oder einer Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen copolymerisierbaren Monomeren ableiten. Zu den geeigneten Comonomeren zählen vor allem:

10 ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril, Methacrylnitril;
aliphatische Ester wie C₁- bis C₄-Alkylester der Methacrylsäure oder der Acrylsäure
wie Methylmethacrylat, weiterhin auch die Glycidylester, Glycidylacrylat und –
methacrylat;
N-substituierte Maleinimide wie N-Methyl-, N-Phenyl- und N-Cyclohexylmaleinimid;
Säuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure; weiterhin Dicarbonsäuren wie Maleinsäure,
Fumarsäure und Itaconsäure;
15 Stickstoff-funktionelle Monomere wie Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Vinylimidazol, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylcarbazol, Vinylanilin, Acrylamid und Methacrylamid;
aromatische und araliphatische Ester der (Meth)Acrylsäure und wie Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Phenylethylacrylat, 2-
20 Phenylethylmethacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat und 2-Phenoxyethylmethacrylat;
ungesättigte Ether wie Vinylmethylether oder Vinylbutylether.
Bevorzugt werden als Comonomere b212) Acrylnitril, C₁- bis C₄-Alkylester der Methacrylsäure oder der Acrylsäure sowie N-substituierte Maleinimide oder deren
Mischungen verwendet. Zu den besonders bevorzugten Comonomeren b212) zählen
25 Acrylnitril, Methylmethacrylat, Methylacrylat und N-Phenylmaleinimid. Nach einer der bevorzugten Ausführungsformen können diese vorstehend genannten Comonomeren einzeln eingesetzt werden. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform kann eine Mischung aus zwei, z.B. Acrylnitril mit Methylmethacrylat, drei oder allen der vorstehend genannten Comonomeren verwendet werden. Besonders bevorzugt wird ent-
30 weder Acrylnitril oder Methylmethacrylat alleine eingesetzt. Insbesondere ist es bevorzugt, Acrylnitril alleine einzusetzen.

Anstelle dessen kann der Block Y als monomere Bausteine b22) mindestens einen, z.B. einen oder eine Mischung aus mehreren unterschiedlichen, ethylenisch ungesättigten Ester enthalten. Zu den als Einheit b22) geeigneten Estern zählen aliphatische, 35 aromatische sowie araliphatischen Ester, wie sie bereits unter b211) aufgezählt wurden. Als monomere Bausteine b22) werden bevorzugt C₁- bis C₄-Alkylester der Methacrylsäure oder der Acrylsäure oder deren Mischungen eingesetzt. Methylmethacrylat wird besonders bevorzugt verwendet.

40

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Block Y eine Mischung b21) als monomere Bausteine.

14

Der Block X besteht erfindungsgemäß aus Styrolmonomeren und Maleinsäureanhydrid oder einem anderen copolymerisierbaren Anhydrid oder einer copolymerisierbaren Säure oder einer Mischung davon als monomere Bausteine. Als Styrolmonomere kommen solche in Betracht wie sie unter b11) genannt wurden. Als copolymerisierbare

5 Säure oder copolymerisierbares Anhydrid kann z.B. Maleinsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Fumarsäure oder Glutaranhydrid eingesetzt werden.

Ganz besonders bevorzugt werden Styrol und Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Diese sind bevorzugt im Wesentlichen streng alternierend. Hierunter soll verstanden werden,

10 dass auf einen Styrolrest in der Regel jeweils ein Maleinsäureanhydridrest folgt, wobei gänzlich nicht ausgeschlossen werden soll, dass mehrere, z.B. zwei oder drei, Reste der gleichen Art aufeinander folgen können. Hierunter soll jedoch nicht verstanden werden, dass innerhalb des Blockes X wiederum Blockbildung erfolgt. In der Regel ist daher pro Styrolrest ein Maleinsäureanhydridrest in Block X enthalten ist. Eine geringe

15 Überzahl eines der Reste gegenüber dem anderen Rest kann jedoch vorhanden sein, so dass gerade bei kurzen Blocklängen strenggenommen Äquimolarität nicht unbedingt gegeben sein braucht. Besonders bevorzugt ist der Block X rein streng alternierend aufgebaut.

20 Im Allgemeinen hat Block X gegenüber Block Y ein kleineres Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w). Bevorzugt hat Block X ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w von kleiner als 5000, bevorzugt kleiner als 1500, insbesondere kleiner als 1000 g/mol, bestimmt gemäß GPC Messung mit Tetrahydrofuran als Eluent und Polystyrol-Eichung.

25 Nach einer der besonders bevorzugten Ausführungsformen enthalten die das erfindungsgemäße Blockcopolymeren B2) einen Block Y aus Styrol und Acrylnitril, dessen Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w) im Bereich von 80 000 bis 200 000 g/mol und einen Block X aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, dessen Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w) im Bereich von 500 bis 1500 g/mol liegt.

30

Die Herstellung der Blockcopolymeren B2) kann mittels geeigneter Methoden, z.B. mittels radikalischer Polymerisation erfolgen. Bevorzugt wird zur Herstellung der Blockcopolymeren B2) die kontrollierte radikalische Polymerisation verwendet. Methoden

35 zur Durchführung der kontrollierten radikalischen Polymerisation sind dem Fachmann an sich z.B. aus DE-A 19917675, DE-A 19939031 und DE-A 19858103 bekannt. Die Herstellung der Blockcopolymeren B2) kann in Masse, oder mittels Lösungs-, Suspensions-, Mikrosuspensions-, Emulsions- oder Mini-Emulsionspolymerisation durchgeführt werden. Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die zur

40 Polymerisation eingesetzten Apparaturen richten sich nach den entsprechenden Polymerisationsverfahren. In Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren können geeignete weitere Zusätze wie Emulgatoren oder Schutzkolloide zugegeben werden. Derartige

15

Zusatzstoffe werden z.B. in der DE-A 19917675 im Einzelnen beschrieben. Die Herstellung der Blockcopolymeren B2) kann auch als kombiniertes Verfahren ausgeführt werden, bei dem zwei der vorgenannten Polymerisationsmethoden miteinander kombiniert werden. Hier sind insbesondere Masse/Lösung, Masse/Suspension und Masse/Emulsion zu nennen, wobei mit dem erstgenannten begonnen und mit dem letztgenannten beendet wird. Die Herstellung der Blockcopolymeren B2) erfolgt bevorzugt in Masse und kontinuierlich. Bevorzugte Zusatzstoffe bei der Herstellung der Blockcopolymeren B2) sind Ethylbenzol, Toluol oder anderer Lösungsmittel, die eine Steuerung der Viskosität ermöglichen.

10

Die Wahl des Initiators und die Art und Weise seiner Zugabe hängt zum einen von der Art des Polymerisationsverfahrens ab zum andern von der Art der zu polymerisierenden Monomeren. Besonders bevorzugt wird für die Herstellung der Blockcopolymeren B2) als Initiator 2,2'-Azo-bisisobutyronitril (AIBN) verwendet. Der oder die Initiatoren können z.B. unmittelbar vor Beginn der Polymerisation, oder auch kontinuierlich im Verlauf der Polymerisation nachdosiert werden. Bei der Herstellung der Blockcopolymeren B2) in einem Batch-Prozess wird der Initiator bevorzugt entweder vorgelegt oder insbesondere erfolgt seine vollständige Zugabe zu Beginn der Polymerisation. Bei einer kontinuierlichen Fahrweise wird der Initiator gewünschtenfalls in Anwesenheit eines Molekulargewichtsreglers bevorzugt kontinuierlich, stufenweise oder als Zulaufprofil zudosiert. Die Menge an Initiator beträgt üblicherweise von 0,05 bis 2 Gew.-%, bevorzugt von 0,07 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge an zu polymerisierenden Monomeren.

15

20

25

30

35

40

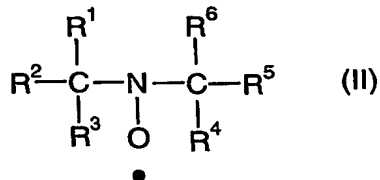
Die kontrollierte radikalische Polymerisation zur Herstellung der Blockcopolymeren B2) kann mit verschiedenen Methoden durchgeführt werden. Für jede Methode wird ein verschiedenes kontrolliert radikalisch polymerisierendes System verwendet, die dem Fachmann an sich bekannt und z.B. in der DE-A 199 17 675 näher beschrieben sind. Beispielsweise kann sie nach der sogenannte Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) und verwandten Methoden erfolgen. Verwendung von Triazolinyll-Verbindungen zur kontrollierten Re-Initiierung bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation sind ebenfalls möglich. Die kontrollierte radikalische Polymerisation kann auch mittels katalytischem Kettentransfer (Catalytic Chain Transfer, CCT) erfolgen. Des Weiteren ist es möglich die kontrollierte radikalische Polymerisation mittels Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) auszuführen. Eine weitere Methode mittels derer die kontrollierte radikalische Polymerisation der Blockcopolymeren B2) vorgenommen werden kann, ist die Initiator-Transfer-Termination (Iniferter).

Für die Herstellung der Blockcopolymeren B2) besonders bevorzugt wird die Stable Free Radical Polymerization (SFRP), wobei in Gegenwart stabiler Radikale polymerisiert und das Gleichgewicht zwischen wachsendem Polymerkettenende und inaktiven Spezies zur Kontrolle der Polymerisationsreaktion genutzt wird.

16

Als stabile Radikale werden insbesondere stabile N-Oxyl-Radikale verwendet, wobei prinzipiell alle stabilen N-Oxyl-Radikale in Betracht kommen.

- 5 Zu den geeigneten, sich von einem sekundären Amin ableitenden, stabile N-Oxyl-Radikale sind z.B. jene der allgemeinen Formel (II)



mit

- 10 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^5$ und R^6 = dieselben oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen, Arylgruppen oder Arylgruppen und
- R^3 und R^4 = dieselben oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen oder
- 15 R^3CNCR^4 = einen Teil einer zyklischen Struktur mit einem gegebenenfalls ankondensierten anderen gesättigten oder aromatischen Ring, wobei die zyklische Struktur oder der aromatische Ring gegebenenfalls substituiert sind.

- 20 Als beispielhafte Vertreter erfindungsgemäß geeigneter stabiler N-Oxyl-Radikale seien

- 25 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxyl-piperidin (TEMPO),
4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin (4-Oxo-TEMPO),
2,2,5,5-Tetramethyl-1-oxyl-pyrrolidin,
3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-pyrrolidin,
2,6-Diphenyl-2,6-dimethyl-1-oxyl-piperidin,
4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin (4-Hydroxy-TEMPO),
2,5-Diphenyl-2,5-dimethyl-1-oxyl-pyrrolidin und
Di-tert.-butylnitroxid
- 30 genannt.

Besonders bevorzugt werden die folgenden N-Oxyl-Radikale eingesetzt:
Tempo, 4-Oxo-Tempo oder 4-Hydroxy-Tempo.

- 35 Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch Gemische von stabilen N-Oxyl-Radikalen angewendet werden.

17

Das stabile N-Oxyl-Radikal kann je nach seinem Löslichkeitsverhalten entweder als solches, oder gelöst in organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen, z.B. Methanol und/oder Ethanol, aber auch Ethylacetat und/oder Dimethylformamid zugegeben werden. Das molare Verhältnis zwischen stabilen N-Oxyl-Radikalen und radikalischem Polymerisationsinitiator beträgt im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens

5 normalerweise 0,5:1 bis 5:1, bevorzugt 0,8:1 bis 4:1. Für die Herstellung der Blockcopolymere B2) ist es besonders bevorzugt, wenn das Verhältnis 1,5 zu 1 beträgt.

Die Blockcopolymere B2) werden üblicherweise bei einem Absolutdruck im Bereich

10 von Normaldruck bis 60 bar, bevorzugt bis 45 bar, und einer Temperatur von 70 bis 170°C, bevorzugt 80 bis 150°C, durchgeführt. Insbesondere ist es bevorzugt die Blockcopolymere B2) bei einem Druck im Bereich von Normaldruck bis 5 bar und einer Temperatur im Bereich von 60 bis 120°C herzustellen.

15 Darüber hinaus kann die Komponente B) auch ein oder eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen kautschukfreien Copolymeren B3) sein. Die Copolymeren B3) enthalten ihre Einheiten b31) bis b33) in statistischer Verteilung.

Als monomere Bausteine b31) wird erfindungsgemäß Methylmethacrylat eingesetzt.

20 Als Einheiten b32) kommen solche in Betracht, die sich von einem copolymersierbaren Anhydrid oder einer copolymersierbaren Säure oder einer Mischung davon ableiten. Geeignet sind solche wie sie bereits unter B22) genannt wurden. Besonders bevorzugt wird Maleinsäureanhydrid alleine eingesetzt. Optional kann die Komponente B3) des Weiteren Einheiten b33) aufweisen, die sich von einem Ester der Acryl- oder Meth-

25 acrylsäure ableiten. Dabei kommen aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Ester in Betracht. Selbstverständlich können auch Mischungen aus zwei oder mehr unterschiedlichen Estern eingesetzt werden. Geeignete Ester der Methacrylsäure sind z.B. Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat oder Cyclohexylmethacrylat. Als Ester der Acrylsäure sind beispielsweise zu nennen: Methacrylat, Ethylacrylat,

30 Butylacrylat, Hexylacrylat oder Cyclohexylacrylat.

Die Zusammensetzung der Komponente B3) kann in weiten Grenzen variieren, wobei jedoch bevorzugt ist, dass die Einheiten b31), die sich von Methylmethacrylat ableiten, den überwiegenden Anteil ausmacht, z.B. mehr als 60 Gew.-% beträgt. Nach einer der

35 bevorzugten Ausführungsformen enthält die Komponente B3) von 70 bis 99,9 Gew.-% monomere Bausteine b31), von 0,1 bis 5 Gew.-% monomere Bausteine b32) und von 0 bis 25 Gew.-% Einheiten b33), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B3). Besonders bevorzugt werden als Komponente B3) Copolymere, die von 70 bis 99,9 Gew.-% Methylmethacrylat, von 0,1 bis 5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und von 0 bis

40 25 Gew.-% eines Esters der Acryl- oder Methacrylsäure, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B3), enthalten.

Die Komponente B3) kann nach dem Fachmann an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Bevorzugt wird die Komponente B3) durch Substanzpolymerisation der Monomeren in Gegenwart von Radikalstartern und Molekulargewichtsreglern bei Temperaturen von unter 80 °C erhalten. Die Umsetzung beträgt bevorzugt mindestens 95 %, insbesondere mindestens 98 %. Einzelheiten zur Herstellung der Komponente B3) können beispielsweise der Patentschrift EP-B1 946 644 entnommen werden. Das Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) der Komponente B3) liegt bevorzugt im Bereich von 10 000 bis 500 000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 30 000 bis 250 000 g/mol.

Der Anteil der Komponente B) an den erfindungsgemäßen Formmassen kann in weiten Bereichen variieren. Bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten die Komponente B) in Mengen von 5 bis 95, insbesondere von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse. Besonders bevorzugte Formmassen enthalten von 12 bis 88 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse an Komponente B).

Komponente C)

In den erfindungsgemäßen Formmassen kann eine weitere Komponente C) enthalten sein, die ein Ppropfcopolymer C1) umfasst. Hierunter ist sowohl zu verstehen, dass ein Ppropfcopolymer C1) als auch eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen Ppropfcopolymeren C1) umfasst sein soll. Nach einer der bevorzugten Ausführungsformen wird ein Ppropfcopolymer C1) alleine eingesetzt. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus zwei Ppropfcopolymeren C1) eingesetzt, deren Kautschukanteil sich um mindestens 5 Gew.-% voneinander unterscheiden oder anders ausgedrückt, deren Anteile an Ppropfgrundlage c11) sich um mindestens 5 Gew.-% voneinander unterscheiden. Neben den Ppropfcopolymeren C1) kann die Komponente C) ein oder eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen Matrixpolymeren C2) enthalten.

Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist es möglich, dass als Komponente C) ein Matrixpolymer C2) oder eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen Matrixpolymeren eingesetzt wird.

Das Ppropfcopolymer C1) enthält einen Kautschuk als Ppropfgrundlage c11). Als solche sind prinzipiell alle Kautschuke geeignet, die eine Glasübergangstemperatur von 0°C (ermittelt nach DIN 53765) oder darunter aufweisen. Die Kautschuke können unterschiedlichster Natur sein. Beispielsweise können Silikon-, Olefin, wie Ethylen-, Propylen-, Ethylen/Propylen-, EP(D)M-, Blockkautschuke wie Styrol/Ethylen/Butadien/Styrol (SEBS) Kautschuke, Dien-, Acrylat-, Ethylenvinylacetat-, oder Ethylenbutylacrylat-

Kautschuke oder Mischungen aus zwei oder mehr dieser Kautschuke eingesetzt werden.

5 Bevorzugte Silikonkautschuke enthalten als organische Reste mindestens 80 mol-% Methylgruppen. Endgruppe ist im allgemeinen eine Diorganyl-hydroxysiloxy-Einheit, vorzugsweise eine Dimethylhydroxysiloxy-Einheit. Besonders bevorzugt werden ver-

10 netzte Silikonkautschuke als Pfropfgrundlage c1) eingesetzt. Diese können z.B. dadurch hergestellt werden, dass in einer ersten Stufe Silanmonomere wie Dimethyldichlorsilan, Vinylmethyldichlormethan oder Dichlorsilane mit anderen Substituenten zu cyclischen Oligomeren umgesetzt werden. In einer weiteren Stufe können aus den cyclischen Oligomeren unter Zugabe von Vernetzungsmitteln wie Mercaptopropyl-

15 methyldimethoxysilan durch ringöffnende Polymerisation vernetzte Silikonkautschuke erhalten werden. Im Allgemeinen beträgt der Teilchendurchmesser der Silikonkautschuke (Gewichtsmittelwert d_{50}) von 0,09 bis 1 μm , bevorzugt von 0,09 bis 0,4 μm (bestimmt gemäß W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782-796, mittels Ultrazentrifuge).

Die als Pfropfgrundlage c11) geeigneten EP(D)M-Kautschuke sind Co- oder Terpolymere, die mindestens ein Ethylen und ein Propylen aufweisen und bevorzugt eine ge-

20 ringe Anzahl an Doppelbindungen, d.h. weniger als 20 Doppelbindungen pro 1000 C-Atome aufweisen. Die Terpolymeren enthalten in der Regel mindestens 30 Gew.-% Einheiten, die sich von Ethylen und mindestens 30 Gew.-% Einheiten, die sich von Propylen ableiten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymeren. Als weitere Einheiten enthalten die Terpolymeren in der Regel Diolefine mit mindestens fünf C-

25 Atomen. Verfahren zu Ihrer Herstellung sind an sich bekannt. In der Regel weisen die EP(D)M-Kautschuke Teilchendurchmesser (Gewichtsmittelwert d_{50}) im Bereich von 0,05 bis 10 μm , bevorzugt von 0,1 bis 5, insbesondere von 0,15 bis 3 μm auf (bestimmt wie oben angegeben mittels Ultrazentrifuge).

30 Als Acrylatkautschuke kommen vor allem Polymere aus Acrylsäurealkylestern in Betracht, die bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Acrylkautschuks, anderer copolymerisierbarer Monomere enthalten können. Bevorzugt werden C₁- bis C₈-Alkylester, z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester oder Mischungen der genannten Ester. Besonders bevorzugt werden als Pfropfgrundlage c11)

35 vernetzte Acrylatkautschuke eingesetzt. Dem Fachmann sind Verfahren zu ihrer Herstellung geläufig. Ihre Teilchendurchmesser liegen im Allgemeinen im Bereich der für die EP(D)M Kautschuke genannten.

40 Bevorzugt werden als Pfropfgrundlage c11) Acrylat- und Dienkautschuke. Zu den bevorzugten Mischungen, die als Pfropfgrundlage c11) eingesetzt werden können, zählen Mischungen aus Dien- und Acrylatkautschuk oder aus Dien- und Silikonkautschuk oder aus Dienkautschuk und Kautschuk auf der Basis von Ethylencopolymeren.

20

Besonders bevorzugt werden als c11) allerdings Dienkautschuke alleine verwendet.
Ganz besonders bevorzugt sind Dienkautschuke, die aus

5 γ 11) 50 bis 100 Gew.-% mindestens eines Diens mit konjugierten Doppelbindungen
und

γ 12) 0 bis 50 Gew.-% von einem oder mehreren weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

10 aufgebaut sind, wobei sich die Gewichtsprozentage von γ 11) und γ 12) zu 100 addieren.

Als Diene mit konjugierten Doppelbindungen, γ 11), kommen insbesondere Butadien, Isopren und deren halogensubstituierte Derivate, etwa Chloropren, in Betracht. Bevorzugt sind Butadien oder Isopren, insbesondere Butadien.

15

Bei den weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren γ 12), die auf Kosten der Monomeren γ 11) im Dienkautschuk enthalten sein können, handelt es sich beispielsweise um:

20 vinylaromatische Monomere, bevorzugt Styrol oder Styrolerivate wie C₁- bis C₈-Alkylsubstituierte Styrole, wie α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol;
ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril, Methacrylnitril;
aliphatische Ester wie C₁- bis C₄-Alkylester der Methacrylsäure oder der Acrylsäure wie Methylmethacrylat, weiterhin auch die Glycidylester, Glycidylacrylat und –
25 methacrylat;

30

N-substituierte Maleinimide wie N-Methyl-, N-Phenyl- und N-Cyclohexylmaleinimid;
Säuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure; weiterhin Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure sowie deren Anhydride wie Maleinsäureanhydrid;
Stickstoff-funktionelle Monomere wie Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Vinylimidazol, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylcarbazol, Vinylanilin, Acrylamid und Methacrylamid;

35

aromatische und araliphatische Ester der (Meth)Acrylsäure und wie Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Phenylethylacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat und 2-Phenoxyethylmethacrylat;
ungesättigte Ether wie Vinylmethylether oder Vinylbutylether.

40

Selbstverständlich kommen auch Mischungen aus zwei oder mehr dieser Monomeren in Betracht.

Bevorzugte Monomeren γ 12) sind Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Glycidylacrylat, -methacrylat oder Butylacrylat.

Die Herstellung der Kautschuke ist dem Fachmann bekannt oder kann nach, dem
5 Fachmann bekannten, Methoden erfolgen. So können beispielsweise die Dienkau-
tschuke in einem ersten Schritt hergestellt werden, bei dem sie nicht partikelförmig
anfallen, beispielsweise via Lösungspolymerisation oder Gasphasenpolymerisation und
dann in einem zweiten Schritt in der wässrigen Phase dispergiert werden (Sekundär-
emulgierung). Für die Herstellung der Kautschuke werden heterogene, partikelbildende
10 Polymerisationsverfahren bevorzugt. Diese Dispersionspolymerisation kann z.B. in an
sich bekannter Weise nach der Methode der Emulsions-, der inversen Emulsions-,
Miniemulsions-, Mikroemulsions-, oder Mikrosuspensionspolymerisation im Zulaufver-
fahren, kontinuierlich oder im Batchverfahren durchgeführt werden. Die Kautschuke
können auch in Gegenwart eines vorgelegten feinteiligen Latex hergestellt werden
15 (sog. „Saatlatex-Fahrweise“ der Polymerisation). Geeignete Saatlatexes bestehen bei-
spielsweise aus Polybutadien oder Polystyrol. Grundsätzlich ist es möglich die Kau-
tschuke nach ihrer Herstellung als Pfropfgrundlage zu verwenden. Sie können jedoch
auch vor der Pfropfung zunächst durch Agglomerisationsverfahren zu größeren Teil-
chen agglomeriert werden.

20 Verfahren zur Agglomeration sind dem Fachmann bekannt oder die Agglomeration
kann nach dem Fachmann an sich bekannten Methoden vorgenommen werden. So
können physikalische Verfahren wie Gefrier- oder Druckagglomerisationsverfahren
verwendet werden. Es können aber auch chemische Methoden eingesetzt werden, um
25 die Primärteilchen zu agglomerisieren. Zu letzteren zählen die Zugabe von anorgani-
schen oder organischen Säuren. Bevorzugt wird die Agglomeration mittels eines
Agglomerisationspolymerisates in Abwesenheit oder Gegenwart eines Elektrolyten, wie
einem anorganischen Hydroxid, vorgenommen. Als Agglomerisationspolymerisate sind
beispielsweise Polyethylenoxidpolymere oder Polyvinylalkohole zu nennen. Zu den
30 geeigneten Agglomerisationspolymerisaten zählen Copolymerisate aus C_1 - bis C_{12} -
Alkylacrylaten oder C_1 - bis C_{12} - Methalkylacrylaten und polaren Comonomeren wie
Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, n-Butylacrylamid oder Maleinsäureamid.

Bevorzugt weisen die Kautschuke Teilchengrößen (Gewichtsmittelwert d_{50}) im Bereich
35 von 100 bis 2500 nm auf. Die Teilchengrößenverteilung ist bevorzugt nahezu oder völ-
lig monomodal bzw. bimodal.

Die Pfropfcopolymeren C1) enthalten eine Pfropfaufgabe c12) auf der Basis eines un-
gesättigten Monomeren, worunter auch zu verstehen ist, dass die Pfropfaufgabe aus
40 zwei oder mehr ungesättigten Monomeren hergestellt worden kann. Prinzipiell können
die Kautschuke mit den unterschiedlichsten ungesättigten Verbindungen gepfropft

22

werden. Entsprechende Verbindungen und Methoden sind dem Fachmann an sich bekannt. Bevorzugt wird eine Pfropfaufgabe c12) enthaltend

- 5 γ 21) 50 bis 100, bevorzugt 60 bis 100 und besonders bevorzugt 65 bis 100 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren,
- γ 22) 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 40 und besonders bevorzugt 0 bis 35 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen,
- 10 γ 23) 0 bis 40, bevorzugt 0 bis 30 und besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% von einem oder mehreren weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

wobei sich die Anteile der Komponenten γ 21) bis γ 23) zu 100 Gew.-% ergänzen.

- 15 Als vinylaromatische Monomere kommen die unter γ 12) genannten vinylaromatischen Verbindungen oder Mischungen aus zwei oder mehr davon, insbesondere Styrol oder α -Methylstyrol, in Betracht. Zu den weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren zählen die unter γ 12) aufgeführten aliphatischen, aromatischen und araliphatischen Ester, Säuren, stickstoff-funktionellen Monomere und ungesättigten Ether oder
- 20 Mischungen dieser Monomeren.

In der Pfropfaufgabe können aber auch Monomere mit funktionellen Gruppen enthalten sein, worunter insbesondere Epoxy- oder Oxazolingruppen zu nennen sind.

- 25 Man kann die Pfropfaufgabe c12) in einem oder mehreren Verfahrensschritten herstellen. Dabei können die Monomeren γ 21), γ 22) und γ 23) einzeln oder in Mischung miteinander zugefügt werden. Das Monomerenverhältnis der Mischung kann zeitlich konstant oder ein Gradient sein. Auch Kombinationen dieser Verfahrensweisen sind möglich.

- 30 Beispielsweise kann man zunächst Styrol alleine, und danach eine Mischung aus Styrol und Acrylnitril, auf die Pfropfgrundlage c11) polymerisieren.

- 35 Bevorzugte Pfropfaufgaben c12) sind beispielsweise aus Styrol und/oder α -Methylstyrol und einem oder mehreren der unter γ 22) und γ 23) genannten anderen Monomeren. Bevorzugt sind dabei Methylmethacrylat, N-Phenylmaleinimid, Maleinsäureanhydrid und Acrylnitril, besonders bevorzugt Methylmethacrylat und Acrylnitril.

Bevorzugte Pfropfaufgaben c12) basieren auf:

- 40 c12-1: Styrol

- c12-2: Styrol und Acrylnitril,
c12-3: α -Methylstyrol und Acrylnitril,
c12-4: Styrol und Methylmethacrylat.

- 5 Besonders bevorzugt beträgt der Anteil an Styrol oder α -Methylstyrol, oder der Anteil der Summe aus Styrol und α -Methylstyrol, mindestens 40 Gew.-%, bezogen auf c12).

Weiterhin eignen sich auch Pfropfpolymerisate mit mehreren "weichen" und "harten" Stufen, vor allem im Falle größerer Teilchen.

10

Bevorzugt werden Pfropfpolymerisate C1), die (bezogen auf C1)

c11) 30 bis 95, bevorzugt 40 bis 90, insbesondere 40 bis 85 Gew.-% einer Pfropfgrundlage (d.h. Kautschuk) und

15

c12) 5 bis 70, bevorzugt 10 bis 60, insbesondere 15 bis 60 Gew.-% einer Pfropfauf-
ge

enthalten.

20

Als bevorzugte Pfropfpolymerisate C1) sind beispielsweise solche zu nennen, die (be-
zogen auf C1)

c11) 30 bis 95 Gew.-% einer Pfropfgrundlage, enthaltend (bezogen auf c11))
25 von 50 bis 90 Gew.-% Butadien und
von 10 bis 50 Gew.-% Styrol

und

30 c12) 5 bis 70 Gew.-% einer Pfropfaufgabe, enthaltend (bezogen auf c12))
von 65 bis 85 Gew.-% Styrol und
von 15 bis 35 Gew.-% Acrylnitril

enthalten.

35

Zu den bevorzugten Pfropfpolymerisaten C1) zählen z.B. auch solche, die (bezogen
auf C1))

40 c11) 30 bis 95 Gew.-% einer Pfropfgrundlage, enthaltend n-Butylacrylat und einen
Vernetzter

und

- c12) 5 bis 70 Gew.-% einer Pfropfaufgabe, enthaltend (bezogen auf c12))
von 65 bis 85 Gew.-% Styrol und
5 von 15 bis 35 Gew.-% Acrylnitril

enthalten.

- 10 Im Allgemeinen wird die Pfropfung in Emulsion durchgeführt. Geeignete Verfahrensmaßnahmen sind dem Fachmann bekannt. Soweit bei der Pfropfung nicht gepfropfte Polymere aus den Monomeren c12) entstehen, werden diese Mengen, die in der Regel unter 10 Gew.-% von C1) liegen, der Masse der Komponente C2) zugeordnet.

- 15 Die Komponente C) enthält neben dem Pfropfcopolymer C1) bevorzugt ein Matrixpolymer C2), worunter auch Mischungen aus zwei oder mehr unterschiedlichen Matrixpolymeren verstanden werden. Bevorzugt wird der molekulare Aufbau des Matrixpolymeren C2) so gewählt, dass das Matrixpolymer mit der Pfropfaufgabe c12) verträglich ist. Bevorzugt entsprechen daher die Monomeren c12) denen des Matrixpolymeren C2). Allerdings enthalten die Matrixpolymere keine funktionellen Gruppen, die mit den Endgruppen der in der Komponente A) enthaltenen Polyamide reagieren können.
20

- Das Matrixpolymer C2) ist erfindungsgemäß kautschukfrei und ist entweder ein Homopolymer oder Copolymer auf der Basis eines Styrolmonomeren oder eines
25 (Meth)acrylsäureesters, wobei als Comonomere ungesättigte Nitrile, Maleinimid und Maleinsäureanhydrid oder Mischungen davon in Betracht kommen. Als Styrolmonomere eignen sich die unter b11) genannten. Darunter sind besonders Styrol und α -Methylstyrol bevorzugt. Als (Meth)acrylsäureester können aliphatische Ester wie C₁-bis C₄-Alkylester der Methacrylsäure oder der Acrylsäure eingesetzt werden. Beispiele derartiger Ester sind unter b33) genannt. Besonders bevorzugt wird Methylmethacrylat eingesetzt. Als Matrixpolymer C2) kann z.B. ein Polystyrol oder ein Polymethylmethacrylat eingesetzt werden.
30

- Als Matrixpolymer C2) kann es sich beispielsweise auch um SAN (Styrol-Acrylnitril), AMSAN (α -Methylstyrol-Acrylnitril), Styrol-Maleinimid-Maleinsäureanhydrid
35 (SNPMIMA), (Styrol-Maleinsäure(anhydrid)-Acrylnitril-Polymerisate oder SMSA (Styrol-Maleinsäureanhydrid) handeln.

Vorzugsweise handelt es sich bei der Komponente C2) um ein Copolymerisat aus

- 40 c21) 60 - 100 Gew.-%, vorzugsweise 65 - 80 Gew.-%, Einheiten eines Styrolmonomeren, vorzugsweise des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines

25

(Meth)acrylsäureesters, insbesondere des Styrols oder α -Methylstyrols oder deren Mischungen und

- 5 c22) 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 35 Gew.-%, Einheiten eines ungesättigten Nitrils, vorzugsweise des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils.

- 10 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist das Matrixpolymer dabei aus 60 - 99 Gew.-% Styrolmonomeren und 1 - 40 Gew.-% mindestens eines der angegebenen Comonomeren aufgebaut.

- 15 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird als C2) ein Copolymerisat von Styrol und/oder α -Methylstyrol mit Acrylnitril verwendet. Der Acrylnitrilgehalt in diesen Copolymerisaten beträgt dabei 0 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von C2).

Die Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert M_w) liegen in der Regel im Bereich von 50 000 bis 500 000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 70 000 bis 450 000 g/mol.

- 20 Die Matrixpolymeren C2) sind an sich bekannt oder können nach dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden.

- 25 Das Verhältnis der Komponenten C1) zu C2) kann in weiten Bereichen variieren. So kann nach einer Ausführungsform C1) alleine, nach einer anderen Ausführungsform C2) alleine verwendet werden. Nach einer weiteren Ausführungsform enthalten die Formmassen Mischungen aus C1) und C2), wobei C) z.B. von 20 bis 85, bevorzugt von 25 bis 80 Gew.-% C1) und von 15 bis 80, bevorzugt von 20 bis 75 Gew.-% C2), enthalten können, wobei sich die Gewichtsanteile von C1) und C2) zu 100 addieren.

- 30 In der Regel enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen von 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, an Komponente C. Falls vorhanden, beträgt die Menge der Komponente C im Allgemeinen von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse.

- 35 Komponente D

- 40 Als weitere Komponente kann in den erfindungsgemäßen Formmassen eine niedermolekulare Verbindung mitverwendet werden, die nur eine Dicarbonsäureanhydridgruppe aufweist. Es können aber auch zwei oder mehr dieser Verbindungen als Komponente D) verwendet werden. Diese Verbindungen können neben der Dicarbonsäureanhydridgruppe weitere funktionelle Gruppen enthalten, die mit den Endgruppen der Polyamide reagieren können. Geeignete Verbindungen D) sind z.B. C_4 - bis C_{10} -

26

Alkyldicarbonsäureanhydride, beispielsweise Bersteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Adipinsäureanhydrid. Ferner kommen cycloaliphatische Dicarbonsäureanhydride wie 1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid in Betracht. Darüber hinaus können aber auch Dicarbonsäureanhydride, die ethylenisch ungesättigte oder aromatische Verbindungen sind, eingesetzt werden, z.B. Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid oder Trimellitsäureanhydrid.

5

Der Anteil der Komponente D) beträgt im Allgemeinen von 0 bis 3, bevorzugt von 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen.

10

Komponente E

Die Formmassen können Zusatzstoffe enthalten. Dabei kann es sich um einen Zusatzstoff handeln oder um eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen Zusatzstoffen. Deren Anteil beträgt in der Regel von 0 bis 60, bevorzugt von 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen.

15

Als solche kommen z.B. teilchenförmige mineralische Füllstoffe in Betracht. Hierunter eignen sich amorphe Kieselsäure, Carbonate wie Magnesiumcarbonat (Kreide), gepulverter Quarz, Glimmer, unterschiedlichste Silikate wie Tone, Muskovit, Biotit, Szoit, Zinnmaletit, Talkum, Chlorit, Phlogophit, Feldspat, Calciumsilikate wie Wollastonit oder Kaolin, besonders kalzinierter Kaolin.

20

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden teilchenförmige Füllstoffe verwendet, von denen mindestens 95 Gew.-%, bevorzugt mindestens 98 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser (größte Ausdehnung), bestimmt am fertigen Produkt, von weniger als 45 µm, bevorzugt weniger als 40 µm aufweisen und deren sogenanntes Aspektverhältnis vorzugsweise im Bereich von 1 bis 25, bevorzugt im Bereich von 2 bis 20 liegt, bestimmt am fertigen Produkt, d.h. in der Regel einem Spritzgussformteil. Die Teilchendurchmesser können dabei z.B. dadurch bestimmt werden, dass elektronenmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten der Polymermischung aufgenommen und mindestens 25, bevorzugt mindestens 50 Füllstoffteilchen für die Auswertung herangezogen werden. Ebenso kann die Bestimmung der Teilchendurchmesser über Sedimentationsanalyse erfolgen, gemäß Transactions of ASAE, Seite 491 (1983). Der Gewichtsanteil der Füllstoffe, der weniger als 40 µm beträgt, kann auch mittels Siebanalyse gemessen werden. Das Aspektverhältnis ist das Verhältnis von Teilchendurchmesser zu Dicke (größter Ausdehnung zu kleinster Ausdehnung).

25

30

35

Besonders bevorzugt werden als teilchenförmige Füllstoffe Talkum, Kaolin, wie calcinierter Kaolin oder Wollastonit oder Mischungen aus zwei oder allen dieser Füllstoffe. Darunter wird Talkum mit einem Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 40 µm und einem Aspektverhältnis von 1,5 bis 25,

40

jeweils bestimmt am fertigen Produkt, besonders bevorzugt. Kaolin hat bevorzugt einen Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 20 µm und einem Aspektverhältnis von 1,2 bis 20, jeweils bestimmt am fertigen Produkt. Sofern vorhanden, werden die teilchenförmigen Füllstoffe in der Regel in Mengen von 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A) bis E) eingesetzt. Sofern vorhanden, werden die teilchenförmigen Füllstoffe im Allgemeinen in Mengen von 3 bis 25 Gew.-% verwendet.

Als Komponente E) können auch faserförmige Füllstoffe wie Naturfasern, Kohlenstofffasern, Kaliumtitanat-Whisker, Aramidfasern oder bevorzugt Glasfasern eingesetzt werden, wobei mindestens 50 Gew.-% der faserförmigen Füllstoffe (Glasfasern) eine Länge von mehr als 50 µm aufweisen. Die verwendeten (Glas)fasern können vorzugsweise einen Durchmesser von bis zu 25 µm, besonders bevorzugt 5 bis 13 µm aufweisen. Vorzugsweise weisen mindestens 70 Gew.-% der Glasfasern eine Länge von mehr als 60 µm auf. Besonders bevorzugt beträgt im fertigen Formteil die mittlere Länge der Glasfasern 0,08 bis 0,5 mm. Die Länge der Glasfasern bezieht sich auf ein fertiges Formteil, das beispielsweise nach dem Spritzgießen erhalten wird. Dabei können die Glasfasern den Formmassen bereits in der entsprechend langer Form oder auch in Form von Endlossträngen (Rovings) zugesetzt werden. Sofern vorhanden, werden die faserförmigen Füllstoffe in der Regel in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A) bis E) eingesetzt. Sofern vorhanden, werden die faserförmigen Füllstoffe in der Regel in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf A) bis E) eingesetzt.

Die Komponente E) kann weitere Zusätze umfassen wie phosphorhaltige Flamm- schutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung, Gleit- und Entformungsmittel sowie Weichmacher zu nennen. Sofern vorhanden, beträgt deren Anteil beträgt im allgemeinen von 0 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A) bis E) eingesetzt. Sofern vorhanden, werden die Flammenschutzmittel im Allgemeinen in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf A) bis E) eingesetzt.

Farbstoffe und Pigmente können ebenfalls als Komponente E) in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein. Deren Anteil kann z.B. von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A) bis E) betragen. Sie sind, sofern sie vorliegen, im Allgemeinen in Mengen von 0,001 bis 15 Gew.-%, bezogen auf A) bis E) enthalten.

Die Komponente E) kann UV-Stabilisatoren umfassen. Im Allgemeinen ist jedoch die Menge an UV-Stabilisatoren, die notwendig ist, um eine vergleichbare Farbstabilität in Formmassen zu erreichen, die die Komponente A) nicht enthalten, geringer. Die UV-Stabilisatoren, können in Mengen von 0 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A) bis E) enthalten sein. Sie sind, sofern sie vorliegen, in der Regel in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf A) bis E) enthalten.

Es hat sich herausgestellt, dass durch Zugabe von Stearaten oder Silikonöl in Mengen von 0,3 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, die Bildung von Fließlinien bei der Verarbeitung erheblich reduziert werden kann. Außerdem sind die Formteile aus den Formmassen, die diese Additive enthalten, besonders kratz-

5 fest. Bevorzugt werden für diesen Zweck die Stearate oder Silikonöl in Mengen im Bereich von 0,3 bis 1,3, insbesondere von 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen zugegeben.

10 Hierbei können z.B. Salze der Stearinsäure wie Calcium-, Zink-, oder Aluminiumstearat, verwendet werden. Es ist auch möglich, eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen Salzen der Stearinsäure einzusetzen. Als Silikonöle kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von linearen Polysiloxanen ableiten. Besonders bevorzugt werden Silikonöle mit linearen Polydimethylsiloxanen. Zu den besonders bevorzugten

15 Silikonölen zählen solche mit einer Viskosität im Bereich von 20 bis 100 000, bevorzugt von 100 bis 60 000 mPas (dynamische Viskosität bei 25°C).

Es ist auch möglich, eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen Silikonölen einzusetzen. Mischungen aus einem oder einer Mischung unterschiedlicher Stearate mit einem oder einer Mischung unterschiedlicher Silikonöle kommen ebenfalls in Be-

20 tracht. Beispielsweise kann eine Mischung aus Calciumstearat mit Polydimethylsiloxan verwendet werden. Bevorzugt wird jedoch entweder ein Stearat oder ein Silikonöl alleine eingesetzt. Als besonders bevorzugtes Stearat wird Calciumstearat und als besonders bevorzugtes Silikonöl wird Polydimethylsiloxan eingesetzt. Als ganz besonders

25 vorteilhaft hat es sich erwiesen, Calciumstearat alleine zu verwenden.

Das Stearat bzw. das Silikonöl oder deren Mischungen können auf unterschiedlichste Weise in die Formmassen eingebracht werden. Beispielsweise können sie getrennt oder in Mischung zudosiert werden. Dabei ist es z.B. möglich, diese Additive zusammen mit den anderen Komponenten oder nach Zugabe einzelner der übrigen Kompo-

30 nenten zuzugeben und mit diesen zu vermischen. Es ist aber auch möglich, diese Additive z.B. erst zu den granulierten Formmassen zuzugeben und diese auf die Oberfläche der Granulate aufzubringen. Das Aufbringen des Stearates bzw. Silikonöls kann in den üblichen Mischvorrichtungen wie Fluidmischer, Flügelradmischer oder Rührad-

35 mischer, erfolgen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen kann nach an sich bekannten Verfahren durch Mischen der Komponente A) mit der Komponente B) sowie falls vorhanden den Komponenten C) bis E) erfolgen. Dabei können alle Kom-

40 ponenten gemeinsam miteinander gemischt werden. Es kann aber auch vorteilhaft sein, einzelne Komponenten vorzumischen. Auch das Mischen der Komponenten in Lösung unter Entfernen der Lösungsmittel ist möglich, allerdings weniger bevorzugt.

Erfindungsgemäß ist es nach einer der Ausführungsformen bevorzugt, die Komponente B) und eine Teilmenge der Komponente A) in Form ihrer Granulate vorzumischen und anschließend gemeinsam aufzuschmelzen und zu einem Ppropfcopolymeren P) umzusetzen. Im Prinzip können die Granulate durch unterschiedlichste Methoden miteinander gemischt werden, beispielsweise per Hand, Flügelradmischer, Fluidmischer, Röhrradmischer. Besonders bevorzugt werden die Granulate bei Raumtemperatur mittels eines Flügelradmischers und innerhalb von 1-5 Minuten miteinander vermischt.

10 Als Schmelzaggregat kommen beispielsweise Maxwell-Mischer, Banbury-Mischer, Knetter, Buss-Co-Knetter, Farrell-Knetter oder ein-, zwei oder mehrwellige Extruder wie Ring- oder Planetwalzenextruder in Betracht.

15 Bei den Zweiwellen-Extrudern können solche mit gleichsinnig drehenden oder solche mit gegenläufig drehenden Wellen eingesetzt werden, wobei die gleichsinnig drehenden, kämmenden besonders bevorzugt sind. Die bevorzugt eingesetzten gleichsinnig drehenden Zweiwellen-Extruder sind in der Regel ausgestattet mit mindestens einer Einzugszone, die mit fördernden Schneckenelementen versehen ist, mindestens einer Aufschmelzzone, versehen mit knetenden und rückfördernden Elementen, mindestens
20 einer Mischzone mit fördernden, rückfördernden und knetenden Elementen. Dabei ist es möglich, dass auch spezielle Mischelemente zum Einsatz kommen, beispielsweise Zahnmischelemente, Schmelzmischelemente oder Turbinenmischelemente. Bevorzugt enthalten die Extruder je eine Einzugszone, Aufschmelzzone und Mischzone. Darüber hinaus weisen die bevorzugten Extruder meist eine, zwei oder mehr Entgasungszonen
25 auf. Besonders bevorzugt schließen diese sich an die (letzte) Mischzone an. Die Entgasungszonen können unter Normaldruck, Überdruck oder Vakuum betrieben werden. Bevorzugt werden die Entgasungszonen unter Normaldruck oder Vakuum betrieben. Besonders bevorzugt werden die Entgasungszonen unter einem Vakuum von 10 bis 900 mbar, bevorzugt 20 bis 800 mbar, insbesondere 30 bis 600mbar betrieben. An-
30 schließend an die Entgasungszone bzw. -Zonen weisen die bevorzugten Extruder im Allgemeinen eine Austragszone auf und eine Granuliereinheit. Letztere kann z.B. eine Stranggranulierung, Unterwassergranulierung oder Wasserringgranulierung sein, wobei Strang- und Unterwassergranulierung bevorzugt werden. Selbstverständlich kann die Austragszone auch anstelle dessen eine Spritzgussseinheit sein.

35 Im Allgemeinen liegt die Temperatur bei der Herstellung der Ppropfcopolymere P) im Schmelzverfahren im Bereich von 200 bis 350 °C, bevorzugt im Bereich von 220 bis 340 °C.

40 Wird die Gesamtmenge der Komponente B) mit einer Teilmenge der Komponente A) zu den Ppropfcopolymeren P) umgesetzt, kann die Menge an Komponente A) in weiten Bereichen variieren. Die eingesetzte Teilmenge an A) sollte jedoch so bemessen sein,

30

5 dass einerseits eine hinreichende Menge an Ppropfcopolymeren P) gebildet wird, andererseits nicht ein großer Überschuss an Polyamid neben dem Ppropfcopolymeren P) besteht. Die Ppropfcopolymeren P) können von 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 90 Gew.-% an Copolymeren B) und von 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 90 Gew.-% an Polyamid enthalten. Besonders bevorzugt wird die Menge an Polyamid so bemessen, dass das molare Verhältnis der funktionellen Gruppen der Komponente B) zu den Endgruppen des Polyamids von 0,8 : 1 bis 1,3 : 1 beträgt. Bevorzugt beträgt es von 0,9 : 1 bis 1,3 : 1.

10 Die so hergestellten Ppropfcopolymeren P) können mit der Restmenge der Komponente A) sowie sofern vorhanden mit den anderen Komponenten gemischt werden. Das Mischen der beispielsweise trockenen Komponenten kann nach allen bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise geschieht das Mischen bei Temperaturen von 200 bis 320°C durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten gegebenenfalls zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder aus der wässrigen Dispersion isoliert worden sind.

20 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung verarbeitet werden, beispielsweise durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen oder Sintern.

25 Die erfindungsgemäßen Formmassen können zur Herstellung von Folien, Fasern, Formkörpern oder Schäumen eingesetzt werden. Zudem können sie besonders bevorzugt zur Herstellung von Fahrzeuginnenteilen verarbeitet werden.

30 Nach einer der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung können die Polyamide A1) als Farbstabilisator für kautschuk-modifizierte thermoplastische Formmassen verwendet werden.

30 Beispiele

Anwendungstechnische Prüfungen:

35 Die Viskositätszahl der Polyamide wurde nach DIN 53 727 an 0,5 gew.-%igen Lösungen in 96 Gew.-% Schwefelsäure bei 23°C ermittelt.

Die Viskositätszahl der Terpolymeren wurde in Dimethylformamid bei 25°C an 0,5 gew.-%igen Lösungen bestimmt.

40 Die Teilchengröße der Ppropfkautschuke ist der Gewichtsmittelwert d_{50} , bestimmt gemäß W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782-796, mittels analytischer Ultrazentrifuge.

- Die Wärmeformbeständigkeit der Proben wurde mittels der Vicat-Erweichungstemperatur bestimmt. Die Vicat-Erweichungstemperatur wurde nach DIN 53 460, mit einer Kraft von 49,05 N und einer Temperatursteigerung von 50 K je Stunde, an Normkleinstäben ermittelt.

Die Kerbschlagzähigkeit der Produkte wurde an ISO-Stäben nach ISO 179 1eA bestimmt.

- Die Fließfähigkeit wurde nach ISO 1133 bei 240°C und 5 kg Belastung bestimmt.

- Die Schmelzeviskosität wurde in einem Kapillarrheometer bei einer Temperatur von 290 °C und einer Scherrate von 55 Hz bestimmt. Zur Charakterisierung der Verarbeitungsstabilität wurde die Schmelzeviskosität nach 5 bzw. 25 Minuten Verweilzeit im Kapillarrheometer bei diesen Bedingungen bestimmt. In der Tabelle wird die Änderung während der Verweilzeit, bezogen auf den bei 5 Minuten gemessenen Wert angegeben.

- Die Farbe der Proben wurde nach Lagerung spritzgegossener Platten (60x60x2 mm) für einen Zeitraum von 1000 Stunden nach DIN 75202-2a „Heißlichtechtheit“ (Gerät Atlas Ci 35, Bestrahlungsstärke 1,2 W/m² (420 nm), Lagertemperatur 100°C) bestimmt. Die Beurteilung erfolgte visuell anhand von jeweils drei Platten. Die Klasse 1 bedeutet, dass keine Verfärbung der Probe aufgetreten war. Die Klasse 5 bedeutet, dass sich die Probe intensiv gelb verfärbt hatte.

- Zur Beurteilung der Schubmarkierung (Fließlinien) werden Platten unterschiedlicher Dicke und unterschiedlicher Oberflächenrauigkeit spritzgegossen (Platte 1: 350 x 120 x 1 mm, glatte Oberfläche; Platte 2: 210 x 175 x 2 mm, erodierte Oberfläche). Die Oberflächen werden visuell nach der Skala von 1 bis 5 beurteilt: 1 (schlecht, d.h. Schubmarkierungen ausgeprägt und markant) 5 (gut, d.h. Schubmarkierungen mit bloßem Auge nicht sichtbar).

- Zur Bestimmung der Kratzfestigkeit wurden die Oberflächen der Platten mit Schmirgelpapier beansprucht.

- Anschließend wurde die Oberflächenqualität visuell begutachtet und in die Klassen 1 (schlecht, d.h. markante Schleifspuren feststellbar) bis 5 (gut, d.h. im wesentlichen mit bloßem Auge keine Schleifspuren erkennbar).

Komponente A1₁

- Als Polyamid A1₁ wurde ein Polyamid 6, erhalten aus ϵ -Caprolactam, mit einer Viskositätszahl von 146 ml/g (gemessen 0,5 gew.-%ig in 96 %iger Schwefelsäure) und einem Anteil von Triacetondiamin von 0,15 Gew.-% verwendet.

Komponente A2₁

- Als Polyamid A2₁ wurde ein Polyamid 6, erhalten aus ϵ -Caprolactam, mit einer Viskositätszahl von 150 ml/g verwendet.

Komponente B1₁

- Als Komponente B1₁ wurde ein Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer verwendet, welches eine Zusammensetzung von 74,5/24,5/1,0 (Gew.-%) hatte. Viskositätszahl: 78 ml/g

Komponente B1₂

- Als Komponente B1₂ wurde ein Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer verwendet, welches eine Zusammensetzung von 74/23,5/2,5 (Gew.-%) hatte, Viskositätszahl: 80 ml/g

Komponente B1₃

- Als Komponente B1₃ wurde ein Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer verwendet, welches eine Zusammensetzung von 73/23,2/3,8 (Gew.-%) hatte, Viskositätszahl: 81 ml/g

Komponente B1₄

- Als Komponente B1₄ wurde ein Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer verwendet, welches eine Zusammensetzung von 72,8/22,7/4,5 (Gew.-%) hatte, Viskositätszahl: 82 ml/g

Komponente C1₁

- Pfropfkautschuk mit 62 Gew.-% Polybutadien im Kern und 38 Gew.-% einer Pfropfhülle aus 75 Gew.-% Styrol und 25 Gew.-% Acrylnitril. Teilchengröße ca. 400 nm.

Komponente C1₂

Pfropfkautschuk mit 70 Gew.-% Polybutadien im Kern und 30 Gew.-% einer Pfropfhülle aus 75 Gew.-% Styrol und 25 Gew.-% Acrylnitril. Teilchengröße ca. 370 nm.

5

Komponente C1₃

10 Netzwerkkautschuk mit Kern-Schale Struktur aus vernetztem Dimethylsiloxan mit einer Glasübergangstemperatur von -128°C (8,3 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Netzwerkkautschuk), einem n-Butylacrylatkautschuk mit einer Tg von -45°C und einer Pfropfhülle im wesentlichen aus Methylmethacrylat mit einer Tg von 90°C . Die Glasübergangstemperaturen wurden jeweils mittels eines Torsionspendels bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Aufheizrate von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bestimmt. Es wurde das Produkt Metablen® S 2001 der Metablen Company B.V., Vlissingen, Niederlande, eingesetzt.

15

Komponente C2₁

Styrol-Acrylnitril-Copolymer mit 75 Gew.-% Styrol und 25 Gew.-% Acrylnitril und einer Viskositätszahl von 80 ml/g

20

Komponente D₁

Als Komponente D₁ wurde Phthalsäureanhydrid eingesetzt.

25

Komponente E₁

Schnittglasfaser mit Polyurethanschlichte, Faserdurchmesser $10\mu\text{m}$.

30

Komponente E₂

Calziumstearat (z.B. Ceasit® von der Firma Bärlocher).
Herstellung der Formmassen V1 bis 10

35

Die Komponenten wurden in einem Zweiwellenextruder bei einer Massetemperatur von 240 bis 260°C gemischt. Die Schmelze wurde durch ein Wasserbad geleitet und granuliert.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

40

Tabelle 1:

Formmasse	V1	2	3	4	5	6	7	8	V9	10
A1 ₁	-	41	41	41	41	41	41	41	-	35
A2 ₁	41	-	-	-	-	-	-	-	41	-
B1 ₁	-	-	-	5	-	-	-	-	5	-
B1 ₂	5	5	5	-	-	-	-	-	-	5
B1 ₃	-	-	-	-	5	5	-	-	-	-
B1 ₄	-	-	-	-	-	-	5	5	-	-
C1 ₁	34,8	34,8	35	35	35	34,8	35	35	-	25
C1 ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1 ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	35	-
C2 ₁	19	19	19	19	19	19	19	19	19	15
D ₁	0,2	0,2	-	-	-	0,2	-	0,4	-	-
E ₁	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
Vicat B [°C]	105	102	104	101	104	105	103	103	101	118
MVI [ml/10']	5,2	16,2	10,9	11,4	10,3	11,2	9,6	11,4	8,6	7,4
ak, RT [kJ/m ²]	51	23	66	24	61	64	21	54	24	12
ak, -30°C [kJ/m ²]	15	11	15	12	14	15	11	14	9	8
MVI-Änder. [%]	-51	-21	-12	-14	-10	-16	-14	-21	-36	-15
Farbe	4	2	2	2	2	2	2	2	1-2	2

5 Herstellung der Formmasse 11

Die Komponenten wurden in einem Zweiwellenextruder bei einer Massetemperatur von 240 bis 260°C gemischt. Die Schmelze wurde durch ein Wasserbad geleitet und granuliert.

10

Die Ergebnisse der Prüfungen sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Komponenten	Formmasse 11 Zusammensetzung [Gew.-%]
A1 ₁	41
A2 ₁	-
B1 ₂	5
C1 ₁	34,8
C1 ₂	-
C2 ₁	18,1
D1	0,1
E2	1
Eigenschaften	
MVI [ml/10']	9,7
ak, RT [kJ/m ²]	57,2
Oberflächen- Qualität	
Platte 1	4,5
Platte 2	4,5
Kratzfestigkeit	
Platte 1	2
Platte 2	1,5

Thermoplastische Formmassen

Zusammenfassung

- 5 Thermoplastische Formmassen, enthaltend
 - A) ein Polyamid A1), enthaltend mindestens eine Endgruppe abgeleitet von einer Piperidinverbindung und
- 10 B) ein Copolymer, das mindestens eine funktionelle Gruppe enthält, die mit den Endgruppen des in der Komponente A) enthaltenen Polyamides reagieren kann.